

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

03.12.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

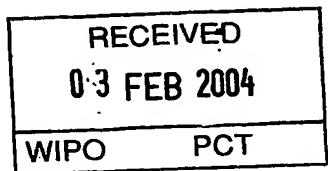
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年12月 4日

出願番号
Application Number: 特願 2002-352178

[ST. 10/C]: [JP 2002-352178]

出願人
Applicant(s): 帝人株式会社

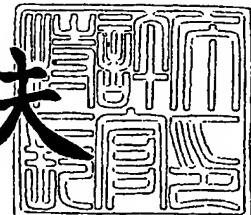


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 1月 15日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 P36490
【提出日】 平成14年12月 4日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 77/00
【発明者】
【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内
【氏名】 畠開 真之
【発明者】
【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内
【氏名】 佐藤 和彦
【発明者】
【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内
【氏名】 大森 智
【発明者】
【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内
【氏名】 松村 俊一
【特許出願人】
【識別番号】 000003001
【氏名又は名称】 帝人株式会社
【代理人】
【識別番号】 100077263
【弁理士】
【氏名又は名称】 前田 純博

【選任した代理人】

【識別番号】 100099678

【弁理士】

【氏名又は名称】 三原 秀子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010250

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9701951

【包括委任状番号】 0203001

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 全芳香族縮合系高分子纖維組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 全芳香族縮合系高分子100重量部と、直径が300nm以下、アスペクト比が5.0以上の炭素纖維0.01~100重量部からなる纖維組成物であって、下記式(1)

【数1】

$$\langle \cos^2 \phi \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \cos^2 \phi \sin \phi d\phi}{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \sin \phi d\phi} \quad (1)$$

$$F = \frac{3 \langle \cos^2 \phi \rangle - 1}{2}$$

[式中 ϕ はX線回折測定における方位角、Iは002回折強度である。]にて求められる炭素纖維の配向係数Fが0.05以上で有る全芳香族縮合系高分子纖維組成物。

【請求項2】 全芳香族縮合系高分子が下記一般式(A)及び(B)

【化1】



[上記一般式(A)、(B)において、 Ar^1 、 Ar^2 は各々独立に炭素数6~20の2価の芳香族基を表わす。]

で有る請求項1記載の纖維組成物。

【請求項3】 ボールミル、ビーズミルなどの物理処理により炭素纖維をあらかじめ分散させておき得られる纖維組成物中の炭素纖維の配向係数Fを0.2以上に向上させることを特徴とする請求項1、2のいずれかに記載の纖維組成物。

【請求項4】 紡糸工程における延伸により組成物中の炭素纖維の配向係数Fが0.01以上向上する請求項1~3のいずれかに記載の纖維組成物。

【請求項5】 延伸後の配向係数Fが0.1以上で有る請求項1~4のいず

れかに記載の纖維組成物。

【請求項6】 炭素纖維が全芳香族縮合系高分子100重量部に対して、0.1～60重量部からなる請求項1～5のいずれかに記載の纖維組成物。

【請求項7】 式(A)におけるAr¹が、パラフェニレン基または3,4-ジフェニレンエーテル基であり、Ar²がパラフェニレン基である請求項2～6のいずれかに記載の纖維組成物。

【請求項8】 式(A)におけるAr¹が、パラフェニレン基および3,4-ジフェニレンエーテル基とからなり、その比が1:0.8～1:1.2である請求項2～7のいずれかに記載の纖維組成物。

【請求項9】 炭素纖維がカーボンナノチューブで有る請求項1～8のいずれかに記載の纖維組成物。

【請求項10】 請求項1～9のいずれかに記載の纖維組成物からなる成形体。

【請求項11】 成形体が纖維である請求項10に記載の成形体。

【請求項12】 成形体がフィルムである請求項10に記載の成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、全芳香族縮合系ポリマーと炭素纖維とからなる纖維組成物であり、配向軸方向に纖維組成物中の炭素纖維が配向することにより機械特性に優れた纖維組成物、およびそれからの弾性に優れた成形体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

全芳香族縮合系ポリマー纖維組成物は、剛直な芳香族環を連結させた構造をとり、耐熱性、機械特性、耐薬品性等に優れた素材として、纖維あるいはフィルムの形態で電気絶縁材料、各種補強剤、防弾纖維等、幅広く利用されており工業的に極めて価値の高い素材の一つであるが、使用される用途に応じて樹脂に対してより高度な特性が要求されるようになってきた。

【0003】

このような要求特性を満たす技術の一つとして、熱可塑性樹脂に炭素繊維をナノスケールで分散させた組成物、所謂ナノコンポジットが最近注目されており、炭素繊維を例えれば電解、適当なせん断作用もしくはコーミングによってマトリックス中で配向させるとの記載がある（例えば、特許文献1参照。）。

【0004】

【特許文献1】

特公平8-26164号公報（第5-7頁、第1図）

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は機械特性、特に弾性率が向上した全芳香族縮合系ポリマー繊維組成物、およびそれからの弾性に優れた成形体を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は全芳香族縮合系高分子100重量部と、直径が300nm以下、アスペクト比が5.0以上の炭素繊維0.01~100重量部からなる繊維組成物であって、下記式(1)

【0007】

【数2】

$$\begin{aligned} <\cos^2 \phi> &= \frac{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \cos^2 \phi \sin \phi d\phi}{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \sin \phi d\phi} \\ F &= \frac{3<\cos^2 \phi>-1}{2} \end{aligned} \quad (1)$$

【0008】

[式中 ϕ はX線回折測定における方位角、Iは002回折強度である。] にて求められる炭素繊維の配向係数Fが0.05以上で有る全芳香族縮合系高分子繊維組成物である。

【0009】

また本発明は上記の全芳香族縮合系高分子繊維組成物からなる成形体、より好

ましくは延伸配向させたフィルムである。

【0010】

【発明の実施の形態】

(全芳香族縮合系高分子について)

本発明の全芳香族縮合系高分子は分子鎖の構成単位が主に芳香族環からなる剛直性を持った直線状分子であり例えば、全芳香族ポリアミド、全芳香族ポリエステル、全芳香族ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾイミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリピリドビスイミダゾール、などが挙げられる。これらのなかでも全芳香族ポリアミドが好ましい。

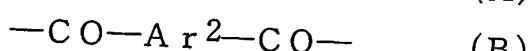
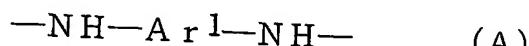
【0011】

(全芳香族ポリアミドについて)

本発明の全芳香族ポリアミドは、実質的に下記の各構成単位からなる全芳香族ポリアミドである。

【0012】

【化2】



(上記一般式 (A) (B)において、 A_{r1} , A_{r2} は、各々独立に炭素数6～20の2価の芳香族基を表わす。)

また各構成単位のモル数が下記数式(3)

$$0.9 \leq a/b \leq 1.1 \quad (3)$$

(上記数式(3)中、aは芳香族ジアミンの繰り返し単位(A)のモル数、bは芳香族ジカルボン酸の繰り返し単位(B)のモル数である。)

を満足する、98重量%濃硫酸に0.5g/100ml溶かした溶液を30℃にて測定した特有粘度(inherent viscosity) η_{inh} が0.05～2.0(dL/g)であることが好ましい。

【0013】

上記一般式(A) (B)の A_{r1} , A_{r2} は、各々独立に炭素数6～20の2価の芳香族基であるが、その具体例としては、メタフェニレン基、パラフェニレン

基、オルトフェニレン基、オルトフェニレン基、2, 6-ナフチレン基、2, 7-ナフチレン基、4, 4'-イソプロピリデンジフェニレン基、4, 4'-ビフェニレン基、4, 4'-ジフェニレンスルフィド基、4, 4'-ジフェニレンスルホン基、4, 4'-ジフェニレンケトン基、4, 4'-ジフェニレンエーテル基、3, 4'-ジフェニレンエーテル基、メタキシリレン基、パラキシリレン基、オルトキシリレン基等が挙げられる。

【0014】

これらの芳香族基の水素原子のうち1つまたは複数がそれぞれ独立にフッ素、塩素、臭素等のハロゲン基；メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基等の炭素数1～6のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数5～10のシクロアルキル基；フェニル基等の炭素数6～10の芳香族基で置換されていてもよい。なお、上記式(A)及び／又(B)の構成単位が、2種以上の芳香族基からなる共重合体であっても差し支えない。

【0015】

これらのうち、Ar¹はメタフェニレン基、パラフェニレン基、3, 4'-ジフェニレンエーテル基が好ましく、パラフェニレン基、またはパラフェニレン基と3, 4'-ジフェニレンエーテル基とを併用したものがさらに好ましく、その比が1:0.8～1:1.2であることがさらに好ましい。

【0016】

Ar²はメタフェニレン基、パラフェニレン基、が好まくパラフェニレン基がさらに好ましい。好適なポリマーとしては、具体的にはポリ(メタフェニレンイソフタルアミド)、ポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)、またはこれらを主成分とする共重合全芳香族ポリアミドを例示することができる。

【0017】

これら全芳香族ポリアミドは溶液重合法、界面重合法、溶融重合法など従来公知の方法にて製造する事が出来る。ポリマーの重合度としては98重量%濃硫酸に0.5g/100ml溶かした溶液を30℃にて測定した特有粘度(inherent viscosity) η_{inh} が0.05～2.0(dL/g)好ましくは1.0～1.0(dL/g)の間に有るもののが好ましい。

【0018】

(炭素繊維について)

本発明で使用する炭素繊維は直径が300nm以下、好ましくは0.3~250nm、さらに好ましくは0.4~100nmである。直径が0.3nm以下のものは実質的に製造が困難であり、300nm以上のものは力学強度を向上させる効果が少ない。

【0019】

またアスペクト比の好ましい値として上限の制限はないが下限としては5.0以上、さらには10.0以上、さらに好ましくは50.0以上である事が好ましい。

【0020】

炭素繊維の形状としてはグラフェンシートが円筒状に巻かれたもので、この円筒が単層のものでも複数の層からなるものでも構わないが、なかでも多層のものが好ましい。またグラフェンシートがカップ状に積み重なったものでも構わない。

【0021】

これら炭素繊維は従来既知の方法で製造され、気相流動法、触媒担持型気相流動法、レーザープレーショント法、高圧一酸化炭素法、アーク放電法等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0022】

本発明の繊維組成物の組成は全芳香族縮合系高分子100重量部に対して、炭素繊維が0.01~100重量部、好ましくは0.1~60重量部さらには1~10重量部である事が好ましい。炭素繊維が0.01重量部未満だと力学強度の向上の効果が観察されにくく、100重量部より上のものは成型が困難で有る。

【0023】

(配向、及び配向方法について)

本発明では全芳香族縮合系高分子繊維組成物中の炭素繊維が繊維の配向方向と同方向に配向している。この配向度の目安として下記式(1)で表される配向係数Fが用いられる。(角元正夫、他「高分子X線回折」1968年、丸善)

【0024】

【数3】

$$\langle \cos^2 \phi \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \cos^2 \phi \sin \phi d\phi}{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \sin \phi d\phi} \quad (1)$$

$$F = \frac{3 \langle \cos^2 \phi \rangle - 1}{2}$$

【0025】

式中 ϕ は X 線回折測定における方位角であり、I は 002 強度を表すものである。

【0026】

本発明における炭素纖維の配向係数 F の値の上限は数式上 1.0 であり、下限としては 0.05 以上、好ましくは 0.1 以上、さらに好ましくは 0.2 以上、より好ましくは 0.3 以上である。

【0027】

これらの配向方法としては全芳香族縮合系高分子溶媒に溶かしたポリマードープ中に炭素纖維を分散させたものをラビング、キャスティング、流動配向、液晶配向、せん断配向、又は延伸配向させる事等が挙げられる。ポリマードープを用いた成型方法は、湿式、乾式、乾式湿式の併用いずれでも良い。得られた纖維組成物をさらに延伸配向させる事により炭素纖維の配向係数を上昇させる事も本発明の樹脂組成物を得るうえでさらに好ましい。配向係数の上昇度としては 0.01 以上好ましくは 0.05 さらには 0.1 以上が好ましい。

【0028】

(分散について)

全芳香族縮合系高分子溶媒に炭素纖維を分散させる方法としては、公知のいかなる方法でも適用できるが、例えば炭素纖維を溶媒中でボールミルやビーズミルなどの物理処理することや超音波処理を施す、強力なせん断処理を施す、溶媒に添加する前にあらかじめ炭素纖維を酸で処理しておく、又は炭素纖維を有機物で表面処理を施す等が分散性を向上し配向に優れる樹脂組成物を得るうえでさらに

好みしい。なかでもポールミル、ビーズミルなどの物理処理が好みしく、得られる繊維組成物中の炭素繊維の配向係数Fを0.2以上に向上させることができる。

【0029】

(成形体について)

本発明によって得られる全芳香族縮合系高分子と炭素繊維とから成る組成物は、繊維、フィルム、パルプ等の成形材料として有用である。例えば、該全芳香族縮合系高分子をジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、硫酸、リン酸等の酸に溶解し、乾式法あるいは湿式法により繊維、フィルム、フィブリッド等に成形することができる。これらの成型品を1軸あるいは2軸延伸によりポリマー、炭素繊維の配向を高め機械特性を向上させる事が出来る。好みしい配向倍率としては2~40倍、好みしくは3~20倍である。また好みしい延伸配向時の温度としては100℃~800℃好みしくは200℃~600℃である。

【0030】

(繊維／フィルムについて)

本発明の樹脂組成物から繊維を得る際の延伸工程により、繊維組成物中の炭素の配向度が高められ繊維配向係数Fが0.01以上向上した高弾性の繊維を得ることができる。また延伸工程により、繊維組成物中の炭素繊維の配向度が高められ延伸後の配向係数Fが0.1以上の高弾性のフィラメントを得ることができる。

【0031】

本発明の樹脂組成物からフィルムを得る際の延伸工程により、繊維組成物中の炭素繊維の配向度が高められ延伸後の配向係数Fが0.1以上の高弾性の延伸フィルムを得ることができる。

【0032】

【発明の効果】

本発明で得られる全芳香族縮合系高分子と炭素繊維からなる繊維組成物は、配向軸方向に繊維組成物中の炭素繊維が配向している事により機械特性、とくに弾

性に優れている。

【0033】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を詳述するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【0034】

(1) X線回折測定：X線発生装置（理学電機社製RU-B型）はターゲットC_uK_α線、電圧45kV、電流70mAの条件にて測定した入射X線はオスミック社製多層膜ミラーにより集光及び単色化し試料の断面を垂直透過法で測定した。回折X線の検出は大きさ200mm×250mmのイメージングプレート（富士写真フィルム製）を用い、カメラ長250mmの条件で測定した。

【0035】

(2) 機械特性：オリエンテック株式会社製テンション万能試験機1225Aにより引っ張り試験を行い弾性率を求めた。

【0036】

【ポリマードープの作成例】

十分に乾燥した攪拌装置付きの三口フラスコにN-メチルピロリドン1717.38重量部p-フェニレンジアミン18.82重量部及び3'、4'ジアミノフェニルエーテル34.84重量部を常温下で添加し窒素中で溶解した後、攪拌しながらテレフタル酸ジクロリド70.08重量部を添加した。最終的に80℃、60分反応させたところに水酸化カルシウム12.85重量部を添加し中和反応を行った。得られたポリマードープを水にて再沈殿することにより析出させたポリマーの特有粘度は3.5(d1/g)であった。

【0037】

【実施例1】

NMP(N-メチル-2-ピロリドン)300重量部に昭和電工製炭素繊維(VGCF)4.680重量部を加え28kHzの超音波にて1時間処理した。このNMP溶液を上記のように得たポリマーのNMPドープ1500重量部にくわえ90℃で1時間攪拌し均一なポリマードープにした。このようにして得られた

ポリマードープを孔径0.3mm、孔数5個のキャップを用いドープ温度を80℃に保ち、NMP30重量%の水溶液である56℃の凝固浴中に押し出した。キャップ面と凝固浴面との距離は10mmとした。紡糸した繊維は50℃で水洗、120℃で乾燥しフィラメントを得た。

【0038】

[実施例2]

NMP（N-メチル-2-ピロリドン）30重量部に昭和电工製炭素繊維（VGCF）4.680重量部を加えNETZSCH社製ビーズミル、MINIZETA（エアー）を用いジルコニウム製の0.8mm径のビーズを使用し2500rpmにて1時間処理した。このNMP溶液を上記のように得たポリマーのNMPドープ1500重量部にくわえ90℃で1時間攪拌し均一なポリマードープにした。このようにして得られたポリマードープを実施例1と同様の操作を行い紡糸した。

【0039】

[実施例3]

実施例1で得られたフィラメントを500℃の熱板上で延伸倍率10倍で延伸し延伸フィラメントを得た。

【0040】

[実施例4]

実施例2で得られたフィラメントを500℃の熱板上で延伸倍率10倍で延伸し延伸フィラメントを得た。

【0041】

[比較例1]

炭素繊維を用いず、実施例1と同様の操作を行った。

【0042】

[比較例2]

比較例1で得られたフィラメントを500℃の熱板上で延伸倍率10倍で延伸し延伸フィラメントを得た。

【0043】

各種物性を表にまとめる。

【0044】

【表1】

	延伸倍率 (倍)	配向係数 F	弾性率 (GPa)
実施例1	1	0.093	5.2
実施例2	1	0.24	5.1
実施例3	10	0.105	62.1
実施例4	10	0.31	65.2
比較例1	1	—	4.9
比較例2	10	—	60.0

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 全芳香族縮合系高分子と炭素纖維とからなる機械特性に優れた纖維組成物、およびそれからの弾性に優れた成形体を提供する。

【解決手段】 全芳香族縮合系高分子100重量部と、直徑が100nm以下、アスペクト比が5.0以上の炭素纖維0.01～100重量部からなる纖維組成物であって、下記式(1)

【数1】

$$\begin{aligned} <\cos^2 \phi> &= \frac{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \cos^2 \phi \sin \phi d\phi}{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \sin \phi d\phi} \\ F &= \frac{3 <\cos^2 \phi> - 1}{2} \end{aligned} \quad (1)$$

[式中 ϕ はX線回折測定における方位角、Iは002回折強度である。] にて求められる炭素纖維の配向係数Fが0.05以上で有る全芳香族縮合系高分子纖維組成物。

【選択図】 なし

特願 2002-352178

ページ： 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000003001]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

1990年 8月28日

新規登録

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
帝人株式会社